

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-283508

(43)Date of publication of application : 07.10.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/90

(21)Application number : 05-068854

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 26.03.1993

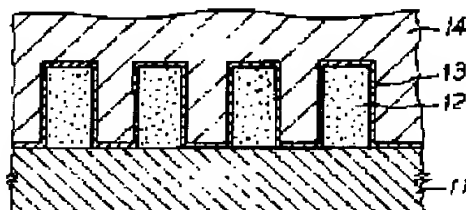
(72)Inventor : NAKANO TADASHI  
SATO NOBUYOSHI  
OOTA TOMOHIRO

## (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form an insulating film, which is good in burying properties and at the same time, has no void, is good also in flatness and is superior in film quality, as a first interlayer insulating film.

CONSTITUTION: In the case where an insulating film in is formed on the surface of a silicon wafer 11, a base oxide film 12 is first formed, then, the surface of this film 12 is treated with an organic compound and thereafter, the insulating film 14 is formed by a chemical vapor deposition method using an organic silicon compound as a raw material. After being formed, this film 14 is performed a reflow. By treating the surface of the film 12 with the organic compound in such a way, the insulating film, which is good in burying properties, has no void and is good in film quality, can be formed and moreover, the surface of the film 14 is smoothed, the irregularities surface of the film 14 is relaxed and keyholes can be completely removed from the film 14 by the reflow.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

\_[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the semiconductor device characterized by forming an insulator layer by the chemical vapor deposition using an organic silicon compound as a raw material, and carrying out a reflow after that at the temperature more than the membrane formation temperature of the insulator layer by this chemical vapor deposition after forming a ground oxide film first and processing the front face of this ground oxide film with an organic compound subsequently in forming the insulator layer of a semiconductor device.

[Claim 2] LTO to which a ground oxide film uses a thermal oxidation film or a silane as a raw material A film and HTO NSG which uses a film or TEOS as a raw material The manufacture method of the semiconductor device according to claim 1 which is a film.

[Claim 3] The manufacture method of a semiconductor device according to claim 1 or 2 of performing flattening processing further after carrying out a reflow.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the formation method of the insulator layer formed the manufacture method of a semiconductor device especially near the gate of a field effect transistor, and on the oxide film on silicon.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, high integration of a VLSI device and densification progress quickly, and semiconductor processing technology is becoming what has indispensable submicron lithography. Submicron lithography follows on progressing, the gate width of MOSFET also becomes small, the aspect ratio of the level difference contest gate polysilicon and near a silicon substrate also becomes large by this, and the embedding of a between [ the level differences of the 1st layer insulation film formed on these ] is becoming difficult.

[0003] Thus, ordinary pressure CVD using TEOS (tetraethoxysilane) and ozone which are one of the organic silanes in forming a good insulator layer on a thermal oxidation film with a high aspect ratio as material gas It is boron (B) by the method. And Lynn (P) Forming the doped TEOS-O3 BPSG film (borophosphosilicate glass) is known.

[0004] Ordinary pressure CVD using the mixed gas of such an ozone-organic silane A method is JP,61-77695,A, "electrochemistry" 56, No.7 (1988), and 527-532. It is indicated by the page etc. moreover -- as an organic silane -- TEOS (tetraethoxysilane), TMOS (tetramethoxysilane), OMCTS (octamethylcyclotetrasiloxane), and HMDS (hexamethyldisiloxane) etc. -- it is known

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the gate oxide-film thrust omission of B or P which passes a gate oxide film and B and P diffuse in a silicon substrate poses a problem as the thickness of a gate oxide film becomes thin with reduction of a design rule. When it runs through such a gate oxide film and B and P are spread in a silicon substrate, the configuration and size of a channel become a different thing from a design value, and there is a fault which worsens an electrical property. Therefore, as an insulator layer, the impurity of B or the P is carried out, and they are not contained, but the technology which forms the insulator layer excellent in the embedding property of a between [ the level differences which moreover have a high aspect ratio ] is demanded. Of course, since it is used as a layer insulation film, it is necessary to have the membraneous quality which was [ be / little degasifying / that there is little generating of a void, ] excellent.

[0006] Thus, it is this NSG when adopting the NSG film (non-doped silicateglass) which dopes neither B nor P instead of a BPSG film. Since membranous membraneous quality is sensitively influenced in a surface state, it is difficult to form stably what has good membraneous quality. It is NSO in order to solve such a problem. Before forming a film, carrying out plasma treatment of the ground front face is proposed (collection [ of the 40th Japan Society of Applied Physics drafts, such as Kubo, ] P.579, 16 P-ZQ -6, September, 1992). However, with this solution, there is a fault in which a ground substrate receives a damage by plasma treatment. Especially the electric damage that gives near a gate electrode with \*\*\*\* to a transistor at plasma is serious, and has the fault which has a bad influence on transistor characteristics.

[0007] The purpose of this invention cancels the fault of the conventional insulator layer formation method mentioned above, is effective in using as an insulator layer especially formed on the thermal oxidation film of a submicron device, excellent in the embedding nature of a between [ the level differences which have a high aspect ratio ], and it tends to offer the manufacture method of the semiconductor device which can form an insulator layer without the damage to a ground while there is little moisture in a film and there is also little void generating.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In case the manufacture method of the semiconductor device by this invention forms the insulator layer of a semiconductor device, after it forms a ground oxide film first and subsequently processes the front face of this ground oxide film with an organic compound, it forms an insulator layer by the chemical vapor deposition using an organic silicon compound as a raw material, and is characterized by carrying out a reflow after that at the temperature more than the membrane formation temperature of the insulator layer by this chemical vapor deposition.

[0009] In here, it is suitable that it is the NSG film (non-doped silicate glass) with which a ground oxide film uses as a raw material the LTO film (low temperature oxide), the HTO film (high temperature oxide), or TEOS which uses a thermal oxidation film or a silane as a raw material, and after carrying out a reflow of the above-mentioned insulator layer, it is more desirable to perform flattening processing.

[0010] As the aforementioned organic compound, aliphatic saturation monohydric alcohol, aliphatic unsaturation monohydric alcohol, an aromatic alcohol, aliphatic saturation polyhydric alcohol, an aldehyde, the ether, a ketone, a carboxylic acid, a nitroalkane, an amine, acyl nitril, an acid amide, and a heterocyclic compound are mentioned, and the following matter can be used concretely.

[0011] Aliphatic saturation monohydric alcohol: A methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-butanol, 2-methyl-2-propanol, 1-pentanol, a 3-methyl-1-butanol, a 3-methyl-2-butanol, a 2-methyl-2-butanol, 1-hexanol, a cyclohexanol [0012] Aliphatic unsaturation monohydric alcohol: Allyl alcohol, propargyl alcohol, 2-methyl-3-butyne-2-ol

[0013] Aromatic alcohols: Benzyl alcohol, furfuryl alcohol [0014] Aliphatic saturation polyhydric alcohol and the derivative of those: Ethylene glycol, a propylene glycol, a diethylene glycol, an ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, an ethylene glycol monochrome n butyl ether, the ethylene glycol monochrome isobutyl ether, a propylene glycol monomethyl ether, an ethylene glycol wood ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, a diethylene-glycol wood ether [0015] Aldehyde:

Formaldehyde, an acetaldehyde, glyoxal [0016] Ether: Diethylether, a dioxane, a tetrahydrofuran, a tetrahydrofurfuryl alcohol [0017] Ketone keto alcohol: An acetone, 2-butanone, diacetone alcohol, gamma-butyrolactone, a propylene carbonate [0018] Carboxylic acid: A formic acid, an acetic acid, a propionic acid, a glycolic acid, a lactic acid, an ethyl lactate [0019] Nitroalkane: A nitromethane, a nitroethane, nitropropane, a nitrobenzene [0020] Amine: An ethylamine,

propylamine, an isopropylamine, a butylamine, an isobutyl amine, an allylamine, an aniline, a toluidine, ethylenediamine, a diethylamine, ethyleneimine, a dipropyl amine, diisopropylamine, a dibutyl amine, a triethylamine, TORI n propylamine, TORI n butylamine [0021] Acyl nitril: An acetonitrile, a propionitrile, a butyronitrile, acrylonitrile, a methacrylonitrile, a benzonitrile [0022] Acid amide: Formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N, and N-dimethylacetamide, [0023] Heterocyclic compound: A pyridine, a quinoline, a pyrrole, a piperidine, a piperazine, a morpholine, 2-pyrrolidinone, 1-methyl-2-pyrrolidinone [0024]

The spin coat processing applied as an organic compound approach while carrying out the spin of the semiconductor wafer (application processing). The steam treatment which sprays the steam of an organic compound on a semiconductor wafer, the immersing processing immersed into the solution of an organic compound in a semiconductor wafer, The spray processing which carries out the spray of the solution of an organic compound, curtain flow coat processing in which the shower of an organic compound is made to pass a semiconductor substrate, etc., Various approaches are possible, the spin coat method has little consumption of an organic compound, and it is the most suitable from the ability to perform a uniform application and carry out \*\*\*\*

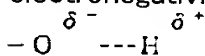
also of the dryness.

[0025]

[Function] According to the manufacture method of the semiconductor device by such this invention, a ground oxide film is formed first. By forming an insulator layer by the chemical vapor deposition which uses an organic silicon compound as a raw material, after performing easy processing referred to as carrying out organic compound processing of the front face of this ground oxide film While being able to cancel the membraneous ground dependency of this insulator layer and excelling especially in the embedding nature of a between [ level differences ], there is little moisture in a film, and the insulator layer in which a void and a crack also have few good membraneous quality can be formed stably. Moreover, since there is no damage to an element during formation of an insulator layer, the reliability of a semiconductor device can be improved. Furthermore, after formation of this insulator layer, since reflow processing is performed, the front face of an insulator layer can be made smooth, a level difference can be eased further, and the membraneous weak portion (keyhole) can be removed completely.

[0026] Thus, the embedding nature of a between [ level differences ] is good by carrying out organic compound processing of the ground front face, and although why a membraneous good insulator layer is formed cannot be solved clearly, it can think as follows. By carrying out ethanol processing of the thermal oxidation film considers below the cause the embedding nature of an insulator layer and whose membraneous quality improve about TEOS.

[0027] [Conversion by ethanol processing of 1. ground insulator layer front face] Plasma CVD of SiH<sub>4</sub> used as an insulator layer, or the TEOS base Each of oxide films, heat CVD oxide films, and thermal oxidation films of Si is the things of composition near amorphous SiO<sub>2</sub> or amorphous SiO<sub>2</sub>. It hydrates easily with the water in a process or air atmosphere, and the maximum front face of an amorphous substance SiO<sub>2</sub> is Si-OH. It has silanol type structure in many cases. Si-OH which exists in a front face Since it is drawn by the electron to the Si side with high electronegativity, it is [Formula 1] as a whole.



It polarizes in a \*\* form strongly and has the big dipole moment. Si-OH \*\*\*\* -- there is a property to adsorb strongly the water which is a polar high molecule, alcohol, etc. for this polarization

[0028] Thus, a front face is Si-OH. If the organic compound processing mentioned above is made to give and act on the insulator layer which becomes type structure, it will be presumed that the behavior of \*\* and \*\* arises below.

\*\* Many organic compounds are Si-OH. A front face is adsorbed in an operation of polarization. It is expected that the strength adsorbed differs by the near polarity of an organic compound, non-polar matter, such as a cyclohexane and benzene, is hard to adsorb on a front face, polar high matter, such as a lower alcohol, and an acetonitrile, a low-grade carboxylic acid, is adsorbed strongly, and the dioxane and ketones which have the polarity of a degree in the middle further are adsorbed by the middle strength.

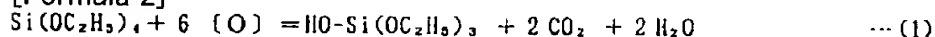
[0029] \*\* On the other hand, it is Si-OH. It works also as a Lewis acid (Lewis acid) which emits a proton, and interacts with an organic chemical with an activity others hydroxyl group. A typical example is the exchange reaction of the alkoxyl group which occurs between alcohol, for example, an esterification reaction like Si-OH+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> OH=Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>+H<sub>2</sub>O occurs between ethanol:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(s). Combination of Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> formed here is very firm, and Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> formed on the natural oxidation film of Si have a life for dozens of minutes or more also for the oxidizing atmosphere of 400 \*\*.

[0030] As mentioned above, by processing by the gaseous phase or the liquid phase by the organic compound, chemical adsorption of the organic compound molecule concerned takes place, and it is thought by processing by alcohols still like ethanol that an esterification reaction also occurs. Anyway, the silanol adsorbed or esterified in this way will lose the adsorption capacity force henceforth, and will change to an inactive surface state.

[0031] It is [ [the gaseous-phase chemical reaction of a 2.O3-TEOS system, membrane

formation-among gaseous phase chemical species], and ] O<sub>3</sub>-TEOS by time. Heat CVD At the reaction, it is supposed that two kinds of middle chemicals (membrane formation chemical species) which contribute to membrane formation exist in a gaseous phase. That in which one has a silanol group: It is HO-Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. It is (A) and it is thought that it generates by the chemical reaction of the following TEOS(s) (Si<sub>4</sub> (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) and atom-like oxygen [O]. In addition, TEOS and O<sub>3</sub> do not react directly but it is supposed that the start of a reaction is happened from the atom-like oxygen [O] generated in the pyrolysis of O<sub>3</sub>.

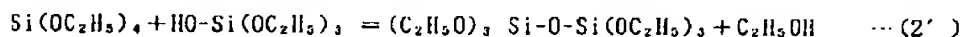
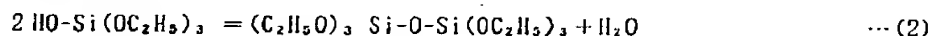
[Formula 2]



[0032] That is, it is the reaction which the ethoxy basis combined with Si decomposes in response to oxidization by the oxygen atom, and leaves a silanol. (1) It is CO<sub>2</sub> about an oxidization product final by the formula. H<sub>2</sub>O Although carried out, it thinks as the intermediate-stage story in fact via ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), a methanol (CH<sub>3</sub>OH), an acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO), a formaldehyde (HCHO), an acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH), a formic acid (HCOOH), etc.

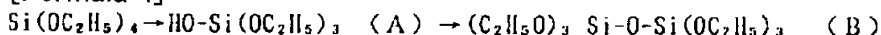
[0033] Another intermediate field are siloxane polymer:(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub> Si-O-Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (B)<sub>3</sub>. if fastidious -- the above (1) condensation of the silanol intermediate field (A) generated by the formula -- (2) -- or (2') It is thought that it is formed of a reaction [ like ].

[Formula 3]



since the life of the silanol in the inside of a gaseous phase is generally considered to be short -- silanol intermediate field (A) -- comparatively -- short-lived -- (2) (2') etc. -- it is thought that it changes with condensation reactions to a siloxane polymer (B) easily

[Formula 4]



[0034] The above-mentioned silanol intermediate field (A) are Si-OH [ activity / in a molecule ]. Since it has a machine, it is quantity activity, there is a property of a polymerization plain-gauze cone, and also polarization in a molecule is also large and easy to adsorb to a substrate front face. On the other hand, siloxane intermediate fields (B) are subvital, and since they are a high-boiling point and low vapor pressure, its possibility of being liquefied in the membrane formation temperature grade is high. Since polarization is also small, it is thought that adsorption is hard to be carried out.

[0035] Therefore, O<sub>3</sub>-TEOS Heat CVD In a reaction, when silanol intermediate field (A) mainly contribute to membrane formation Adsorption on the substrate front face of (A) takes place promptly, and it turns the poly silanol (Si (OH) <sub>n</sub>, <sub>n</sub>> 1) by ozone oxidization of the ethoxy basis in which the molecule subsequently adsorbed remained. And the generated silanol serves as a new adsorption site, and it is thought that it goes on so that it may say that a membrane formation-among gaseous phase kind (A) adsorbs here again (adsorption-decomposition mechanism). Since this reaction of (A) is activity, its life time of intermediate field is short, an attachment coefficient becomes large, adsorption to the part to which (A) is easy to be supplied will take place at high speed, and step coverage will get worse. Moreover, since the probability that a silanol remains in a film as it is also increases, the membranous quality of the obtained oxide film and its homogeneity will be relatively bad, and will become an inclination also with many moisture contents by which a front face etc. is adsorbed.

[0036] this -- contrastive -- a siloxane polymerization -- the inside of the body -- since adsorption cannot take place easily when a between object (B) mainly contributes to membrane formation, it is thought that the diffusion (flow) by the boundary tension of the polymer on the front face of a substrate governs membrane formation Although the polymer which spread on the front face receives silanol-izing and the polymerization by ozone oxidization again, since it is thought that the free silanol density which appears in a front face is small, it is thought that a membrane formation-among gaseous phase kind (B) is again deposited in a flow (polymerization-

flow mechanism). Since the life time of this intermediate field (B) is long, step coverage goes up and it serves as a flow-like configuration. In order that the residual silanol of a film front face and the interior may decrease, membraneous quality becomes good relatively.

[0037] (A) and (B) -- finally the chemical species which intermediate field also set to rule over and deposited by heat or superfluous ozone decompose and oxidize -- having -- Si-O-Si a network is formed and close to a stoichiometry -- amorphous -- SiO<sub>2</sub> is approached. In addition, only one of (A) and the (B) is considered that it does not necessarily participate in membrane formation and two sorts of chemical species are always involving, and is considered that the balance to which it participates in membrane formation of (A) and (B) by the surface state of membrane formation parameters, such as an ozone level and membrane formation temperature, or a ground changes.

[0038] [The surface state of 3. ground and relation of a gaseous-phase chemical reaction] The configuration after membrane formation receives a big change by balance of the membrane formation chemical species in a gaseous phase so that clearly from explanation of the above-mentioned mechanism. At the conventional method which does not perform organic compound processing to a ground front face in here, it is Si-OH to a substrate. The adsorption site is distributed by high density, therefore it is O<sub>3</sub>-TEOS. In the case of membrane formation, silanol intermediate field (A) are considered to adsorb on a front face immediately, without waiting for polymerization reaction by the big polarization among the chemical species in a gaseous phase. The silanol which may serve as a new adsorption site in response to oxidization by ozone or heat immediately generates it, or the adsorbed silanol is receiving addition by other silanol intermediate fields (A), and henceforth, all the time, film deposition according [ (A) ] to a dominant adsorption-decomposition mechanism continues, and it advances. Moreover, it is thought that it goes on in parallel with (A) although the deposition by the siloxane polymer (B) also has few rates, the membraneous local change by mixture of two membrane formation kinds takes place, and this is BHF. It is thought that it may be the cause of the unevenness when \*\*\*\*\*ing.

[0039] on the other hand, this invention -- following -- a ground insulator layer -- an organic compound -- processing -- the adsorption on the front face of a ground -- the case where all activity silanols are crushed -- O<sub>3</sub>-TEOS The silanol intermediate field (A) of a substrate adsorbing are lost in the case of membrane formation. Therefore, the residence time in the inside of a gaseous phase is extended, and in order that the probability of changing to a siloxane polymer (B) may increase, the rate of (B) becomes high in membrane formation-among gaseous phase chemical species. The siloxane polymer of (B) spreads so that a substrate front face may be worn with boundary tension. And since this polymer does not have an activity silanol, once a film front face is being worn by (B), henceforth is not adsorbed, but by subsequent deposition, altogether, a flow of a siloxane polymer (B) serves as a subject, and silanol intermediate field (A) will advance, and will be considered that the good oxide film of embedding nature, flat nature, and membraneous quality is formed.

[0040] The state of the substrate before membrane formation can have influence decisive to the last on a next membrane formation mechanism as stated above. Membrane formation pretreatment by the organic compound according to this invention A perfect effect will be acquired if the activity adsorption site on the front face of a ground is altogether adsorbed in an organic compound according to being guessed from the above-mentioned mechanism. As long as it is the organic compound from which it is not desorbed in the membrane formation temperature of about 400 \*\*, which organic compound is sufficient. It is thought that it does not \*\*\*\* in this membrane formation temperature, but especially the lower alcohol with a polar high acetonitrile or an esterification operation remains stably, and will probably be the most suitable.

[0041] in addition, in an early process, the absolute value of the boundary tension between this polymer and a substrate front face has highest possibility of the membrane formation to which a siloxane polymer flows with boundary tension of affecting the last flow configuration. That is, the wettability of a polymer and a processed [ organic compound ] substrate front face is important, and as an organic compound kind, it is desirable to make the chemical species which get wet in a polymer well by processing adsorb or esterify, in order to acquire a good flow configuration. It is



guessed that the result with the processing desirable also in fact by ethanol and the 2-ethoxyethanol with the same functional group as a polymer is given because [ the ].

[0042] Although this is the theory and a thing based on the result of an experiment, it is reasoning to the last and this invention of it not being that to which the technical range is limited by such reasoning is natural.

[0043] As a ground oxide film which performs processing with the above organic compounds, they are a thermal oxidation film, LTO which uses a silane as a raw material, and HTO. Or NSG which uses TEOS as a raw material It is mentioned. since the insulator layer which contains neither B nor P can form membranes in this invention -- NSG of the silane of a ground, or the TEOS base \*\*\*\* -- it is thin or can also omit (it corresponds, when it omits and membranes are soon formed on a thermal oxidation film)

[0044] Next, after organic compound processing is a chemical vapor deposition (CVD) which uses an organic silicon compound as a raw material. It carries out. as this organic silicon compound -- TEOS, TMOS, OMTCS, HMDS, start of block, DADBS, and SOP etc. -- the organic silicon compound of the following made into the example of representation is mentioned

[0045] They are as follows :tetramethoxy silane (TMOS), a tetrapod ethoxy silane (TEOS), tetrapod n propoxysilane, tetrapod isopropoxysilane, and tetrapod n butoxysilane [0046] as tetrapod alkoxysilane. As being a degree as alkyl alkoxysilane : Methyl trimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, MECHIRUTORI n propoxysilane, a methyl triisopropoxy silane, Ethyl trimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, ECHIRUTORI n propoxysilane, An ethyl triisopropoxy silane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, Phenyl trimethoxysilane dimethyl dimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Diethyl dimethoxysilane, diethyl diethoxysilane, JIECHIRUJI n propoxysilane, Diethyl diisopropoxysilane, methyl vinyl dimethoxysilane, methyl vinyl diethoxysilane methyl dimethoxysilane, methyl diethoxysilane JIMECHIRUBINIRU

METOKISHISHIRAN, a dimethyl vinyl ethoxy silane [0047] It is :tetrakis (dimethyl siloxy) silane

[0048] as a polysiloxane. As being a degree as cyclosiloxane: Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS), pen reservoir chill cyclotetrasiloxane, tetramethyl cyclotetrasiloxane, a hexa methyl cyclotrisiloxane, a trimethyl cyclotrisiloxane [0049] They are as follows :hexa methyl disiloxane

(HMDS), tetramethyl dimethoxy disiloxane, dimethyltetramethoxydisiloxane, and hexamethoxy disiloxane [0050] as disiloxane. They are as follows :monomethyl silane, dimethylsilane, a trimethyl silane, a triethyl silane, a tetramethylsilane, and a tetraethyl

SHIRANARIRUTORIMECHIRUSHIRANHEKISA methyl disilane [0051] as an alkyl silane. They are as follows :dimethyl trimethyl silylamine and diethyl trimethyl silylamine [0052] as silylamine. They are as follows :aminopropyl triethoxysilane trimethylsilyl azide and trimethylsilyl cyanide [0053] as

a silane nitrogen derivative. As being a degree as a silazane: A hexamethyldisilazane, tetramethyl disilazane octamethyl SHIKUROTETORASHIRAZAN, a hexa methyl SHIKUROTORI silazane

[0054] As being a degree as a halogenation silane and a derivative : A trimethylchlorosilane, A triethyl chlorosilane, a TORI n propyl chlorosilane, methyl dichlorosilane, A dimethyl chlorosilane, a chloro methyl dimethyl chlorosilane, a chloro methyl trimethyl silane, Chloropropyl methyl dichlorosilane, a chloropropyl trimethoxysilane dimethyldichlorosilane, Diethyl dichlorosilane, methyl vinyl dichlorosilane, a methyltrichlorosilane, an ethyl trichlorosilane, a vinyl trichlorosilane, a truffe ROROPURO pill trichlorosilane, truffe ROROPURO pill trimethoxysilane, trimethylsilyliodide.

[0055] furthermore, a tris (trimethylsiloxy) borane (start of block), the tris (trimethylsiloxy) phosphoryl (SOP), and JIASETOKISHIJI-tert-butoxysilane (DADBS) etc. -- it can use

[0056] A chemical vapor deposition is an ordinary pressure or reduced pressure CVD. A method (1 - 760 Torr) is suitable. The organic silicon compound of a raw material is supplied to the bubbler warmed by constant temperature, by making nitrogen, oxygen, helium, etc. into carrier gas, carries out bubbling and is conveyed to a membrane formation chamber. As for piping after bubbling, being warmed is desirable because of condensation prevention. moreover -- reactant gas -- oxygen or ozone -- more than concentration 0.1 wt% -- desirable -- more than 4wt% -- the included oxygen gas is used It is also possible to dilute with inert gas, such as nitrogen, suitably furthermore. Especially the flow rate of these organic silicon compound, reactant gas, and carrier gas is not limited. The membrane formation temperature of an insulator layer is 200 -

700 \*\*.

[0057] Next, after formation of an insulator layer improves flat nature further by heating and carrying out a reflow to the temperature more than the softening temperature of this insulator layer. Generally, this concrete reflow temperature is more than membrane formation temperature, and is 700 – 900 \*\* suitably.

[0058] In this invention, flattening processing can also be carried out after reflow processing aiming at perfect flattening. As this flattening processing, they are a resist or SOG. After forming a film, there is an example which carries out etchback with doped silicate glass.

[0059]

[Example] (Example 1) With reference to a drawing, the example of this invention is explained hereafter. Drawing 1 shows some semiconductor devices manufactured by the method by this invention. A 8 inches silicon wafer is prepared and it is 1.0 on this substrate. mum It is pattern width of face 0.5 by forming contest polysilicon and \*\*\*\*\*ing after that. mum and height 1.0 mum and space width of face 0.5 mum The level difference of contest 12 polysilicon was formed. The aspect ratio was set to about 2. This substrate was formed with pure water and the thermal oxidation film 13 with a thickness of 50nm was formed by dry oxidization after washing. Subsequently, a substrate is attached in a spin coater as organic compound processing, 3ml ethanol is dropped within in 1 second, making it rotate by 3000 rpm, and rotation was maintained for 3 minutes as it was, and it was made to dry. Moreover, the substrate which does not perform this organic compound processing for comparison was also prepared. Then, these substrates are conveyed in a membrane formation chamber, and it is the ordinary-pressure heat CVD. About 600 nm membrane formation of the insulator layer 14 was carried out using TEOS by the method. Material gas was taught to the bubbler which kept it warm at 65 degrees C on the occasion of this membrane formation, bubbling was carried out with the nitrogen gas of about 2 slm, it conveyed, and, in 400 \*\* and the membrane formation pressure, an ordinary pressure and membrane formation time made [ the temperature of membrane formation ] ozone 10 minutes at reactant gas using the oxygen gas mixed 5%. Among nitrogen-gas-atmosphere mind, by 700 \*\*, after membrane formation was heated for 10 minutes, and carried out a reflow. Thus, it investigated [ insulator layer / which was obtained / 14 ] about membraneous quality and flat nature. About this flat nature, the taper angle theta shown in drawing 2 is measured and searched for from observation of a cross-section electron microscope photograph.

Consequently, in the example which performed organic compound processing, the film of flat nature with which flat nature was excellent in the taper angle with about 15 degrees was obtained. Moreover, the membraneous quality of the level difference by which it is completely embedded and a keyhole is not observed, either was also fully good. On the other hand, in the example of comparison which does not perform organic compound processing, the keyhole was observed everywhere, and the embedding of a level difference was also imperfect. Moreover, the taper angle exceeded 90 degrees and became an exaggerated hanging configuration.

[0060] (Example 2) As shown in drawing 3, a 8 inches silicon wafer is prepared, and it is 1 micrometer on this substrate. It is pattern width of face 0.5 by forming contest polysilicon and \*\*\*\*\*ing after that. mum and height 1.0 mum and space width of face 0.5 mum The level difference of contest 12 polysilicon was formed. Subsequently, ordinary-pressure heat CVD of a mono silane and a nitrous oxide A level difference is the depth 0.9 when the film 15 (LTO) of an oxidization silicon was formed by the method. mum and space width of face 0.3 mum It became and the aspect ratio was set to about 3. Subsequently, a substrate is attached in a spin coater as organic compound processing, it is dropped 3ml less than [ methanol 1 second ], making it rotate by 3000 rpm, and rotation was maintained for 1 minute as it was, and it was made to dry. Moreover, the substrate which does not perform this organic compound processing for comparison was also prepared. Then, these substrates are conveyed in a membrane formation chamber, and it is the ordinary-pressure heat CVD. About 600 nm membrane formation of the insulator layer 14 was carried out using TEOS by the method. The membrane formation conditions in this case are the same as an example 1. Among nitrogen-gas-atmosphere mind, by 700 \*\*, after membrane formation was heated for 20 minutes, and carried out a reflow. Thus, about the obtained insulator layer 14, the film of flat nature with which flat nature excelled

[ example / which performed organic compound processing ] in the taper angle with about 17 degrees when investigated about membraneous quality and flat nature was obtained. Moreover, the membraneous quality of the level difference by which it is completely embedded and a keyhole is not observed, either was also fully good. On the other hand, in the example of comparison which does not perform organic compound processing, the keyhole was observed everywhere, and the embedding of a level difference was also imperfect. Moreover, the taper angle exceeded 90 degrees and became an exaggerated hanging configuration.

[0061] This invention is not limited only to the example mentioned above, and many change and deformation are possible for it. For example, although the ozone-TEOS CVD NSG film was formed in the example mentioned above after processing with ethanol or a methanol, TMOS and OMCTS which are other organic silane gas, HMDS, etc. can also be used. Moreover, at the example mentioned above, they are after processing and the ordinary-pressure ozone-organic silane CVD with ethanol or a methanol. Although the insulator layer was formed by the method, it is reduced pressure CVD. A method, Pressurization CVD, and plasma CVD A method or optical pumping CVD A method can be adopted and an insulator layer can also be formed.

[0062]

[Effect of the Invention] As mentioned above, it sets to the manufacture method of the semiconductor device by this invention, and it is CVD to the front face of a ground oxide film. NSG to depend It precedes forming a film, and the embedding nature of a between [ the level differences which have a high aspect ratio by very easy processing in which the front face of a ground oxide film is processed with an organic compound ] is good, and can form a good insulator layer without a void into an insulator layer. Moreover, after that, by carrying out a reflow at the temperature more than the membrane formation temperature of the insulator layer by this chemical vapor deposition, the front face of an insulator layer can be made smooth, a level difference can be eased further, and a membraneous weak portion (keyhole) can be removed completely.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283508

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/316  
21/90

識別記号

G 7352-4M  
R 7514-4M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-68854

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72)発明者 中野 正

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 佐藤 伸良

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 太田 与洋

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

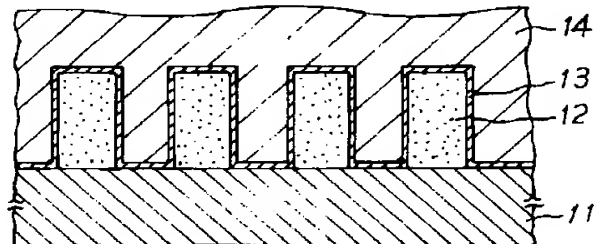
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 第1層間絶縁膜として埋め込み性が良好であるとともにボイドを有しない、平坦性も良好な優れた膜質のものを形成する。

【構成】 シリコンウェファ11の表面に絶縁膜を形成するに当たり、まず下地酸化膜12を形成し、次いでこの下地酸化膜12の表面を有機化合物で処理した後、有機けい素化合物を原料として用いる化学気相成長により絶縁膜14を形成する。この絶縁膜14を形成後は、リフローを施す。このように下地酸化膜表面12を有機化合物で処理することにより埋め込み性が良く、ボイドがなく、良好な膜質の絶縁膜を形成でき、さらにリフローにより、表面を平滑にし、段差を緩和し、キーホールを完全に除去することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、まず下地酸化膜を形成し、次いでこの下地酸化膜の表面を有機化合物で処理した後、有機けい素化合物を原料として用いる化学気相成長によって絶縁膜を形成し、その後、この化学気相成長による絶縁膜の成膜温度以上の温度でリフローすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 下地酸化膜が、熱酸化膜あるいはシランを原料とするLT0 膜、HT0 膜又はTEOSを原料とするNSG 膜である請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 リフローした後、さらに平坦化処理を施す請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、半導体装置の製造方法、特に電界効果型トランジスタのゲート付近およびシリコン上の酸化膜の上に形成される絶縁膜の形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、VLSIデバイスの高集積化、高密度化が急速に進み、半導体加工技術はサブミクロン加工が必須のものとなってきている。サブミクロン加工が進むに伴ってMOSFETのゲート巾も小さくなり、このことによりゲートポリシリコンおよびシリコン基板付近の段差のアスペクト比も大きくなり、これらの上に形成される第1の層間絶縁膜の段差間への埋め込みが困難になってきている。

【0003】このように高アスペクト比を持つ熱酸化膜上に良質の絶縁膜を形成するに当たっては、有機シランの一つであるTEOS (tetraethoxysilane)とオゾンとを原料ガスとして用いる常圧CVD 法によってボロン(B) およびリン(P) をドープしたTEOS-O<sub>3</sub> BPSG (borophosphosilicate glass)膜を形成することが知られている。

【0004】このようなオゾン-有機シランの混合ガスを用いる常圧CVD 法は、例えば特開昭61-77695号公報や「電気化学」56, No. 7(1988), 527 ~532 頁などに記載されている。また、有機シランとしてはTEOS(tetraethoxysilane), TMOS(tetramethoxysilane), OMCTS(octamethylcyclotetrasiloxane), HMDS(hexamethyldisiloxane) などが知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、ゲート酸化膜の膜厚がデザインルールの縮小に伴って薄くなるにつれて、ゲート酸化膜を通過してBやPがシリコン基板中に拡散する、BやPのゲート酸化膜突き抜けが問題となってくる。このようなゲート酸化膜を突き抜けてBやPがシリコン基板中に拡散すると、チャネルの形状や寸法が設計値とは異なるものとなり、電気特性を悪化させる欠点がある。したがって、絶縁膜としては、BやPを不

純物して含有せず、しかも高アスペクト比を有する段差間への埋め込み特性に優れた絶縁膜を形成する技術が要求されている。勿論、層間絶縁膜として使用するものであるから、ボイドの発生が少ないこと、脱ガスが少ないことなどの優れた膜質を有する必要がある。

【0006】このようにBPSG膜の代わりにBやPをドープしないNSG (non-doped silicate glass)膜を採用する場合、このNSG 膜の膜質は表面状態に敏感に影響されるため、良好な膜質を有するものを安定に形成することは困難である。このような問題を解決するために、NSG 膜を形成する前に、下地表面をプラズマ処理することが提案されている(久保等、第40回応用物理学会予稿集 P. 579, 16P-ZQ-6, 1992年9月)。しかし、この解決法では、プラズマ処理によって下地基板がダメージを受ける欠点がある。特に、ゲート電極付近をプラズマに曝すと、トランジスタに与える電氣的ダメージは重大であり、トランジスタ特性に悪影響を及ぼす欠点がある。

【0007】この発明の目的は、上述した従来の絶縁膜形成方法の欠点を解消し、特にサブミクロンデバイスの熱酸化膜の上に形成される絶縁膜として用いるのに有効であり、高アスペクト比を有する段差間への埋め込み性に優れており、膜中の水分が少なく、ボイド発生も少ないとともに下地へのダメージがない絶縁膜を形成することができる半導体装置の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明による半導体装置の製造方法は、半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、まず下地酸化膜を形成し、次いでこの下地酸化膜の表面を有機化合物で処理した後、有機けい素化合物を原料として用いる化学気相成長によって絶縁膜を形成し、その後、この化学気相成長による絶縁膜の成膜温度以上の温度でリフローすることを特徴とするものである。

【0009】ここにおいて、下地酸化膜が、熱酸化膜あるいはシランを原料とするLT0 (low temperature oxide) 膜、HT0 (high temperature oxide) 膜又はTEOSを原料とするNSG (non-doped silicate glass) 膜であることが好適であり、また、上記絶縁膜をリフローした後に平坦化処理を施すことがより好ましい。

【0010】前記の有機化合物としては、脂肪族飽和一価アルコール、脂肪族不飽和一価アルコール、芳香族アルコール、脂肪族飽和多価アルコール、アルデヒド、エーテル、ケトン、カルボン酸、ニトロアルカン、アミン、アシルニトリル、酸アミド、複素環式化合物が挙げられ、具体的に以下のような物質を用いることができる。

【0011】脂肪族飽和一価アルコール類：メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-

ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール

【0012】脂肪族不飽和一価アルコール類：アリルアルコール、プロパギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール

【0013】芳香族アルコール類：ベンジルアルコール、フルフリルアルコール

【0014】脂肪族飽和多価アルコール類及びその誘導体：エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノnブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル

【0015】アルデヒド：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザール

【0016】エーテル：ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフリルアルコール

【0017】ケトン・ケトアルコール：アセトン、2-ブタノン、ジアセトンアルコール、γブチロラクトン、炭酸プロピレン

【0018】カルボン酸：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸、乳酸エチル

【0019】ニトロアルカン：ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン

【0020】アミン：エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、アリルアミン、アニリン、トルイジン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、エチレンジイミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリnプロピルアミン、トリnブチルアミン

【0021】アシルニトリル類：アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ベンゾニトリル

【0022】酸アミド：ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、

【0023】複素環式化合物：ピリジン、キノリン、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン

【0024】有機化合物処理法としては、半導体ウェファをスピンスながら塗布するスピコート処理（塗布処理）、有機化合物の蒸気を半導体ウェファに吹きつける蒸気処理、半導体ウェファを有機化合物の溶液中に浸

漬する浸漬処理、有機化合物の溶液をスプレーするスプレー処理、有機化合物のシャワーに半導体基板を通過させるカーテンフローコート処理など、種々の処理法が可能であり、スピコート法が有機化合物の消費量が少なく、均一な塗布ができ、乾燥も同時できることから最も好適である。

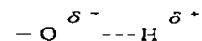
【0025】

【作用】このようなこの発明による半導体装置の製造方法によれば、まず下地酸化膜を形成し、この下地酸化膜の表面を有機化合物処理すると言った簡単な処理を行った後に、有機けい素化合物を原料として用いる化学気相成長によって絶縁膜を形成することによって、この絶縁膜の膜質の下地依存性を解消でき、段差間への埋め込み性に特に優れているとともに膜中の水分が少なく、ボイドやクラックも少ない良好な膜質を有する絶縁膜を安定に形成することができる。また、絶縁膜の形成中に素子へのダメージがないので、半導体装置の信頼性を向上することができる。さらに、この絶縁膜の形成後には、リフロー処理を施すことから、絶縁膜の表面を平滑にし、段差をさらに緩和し、膜質の弱い部分（キーホール）を完全に除去することができるのである。

【0026】このように下地表面を有機化合物処理することによって段差間への埋め込み性が良好で膜質の良好な絶縁膜が形成される理由は明確には解明できていないが、次のように考えることができる。熱酸化膜をエタノール処理することにより絶縁膜の埋め込み性および膜質が向上する原因をTEOSについて以下考察する。

【0027】〔1. 下地絶縁膜表面のエタノール処理による変成〕絶縁膜として使われるSiH<sub>4</sub>あるいはTEOSベースのプラズマCVD酸化膜や熱CVD酸化膜、Siの熱酸化膜はいずれも非晶質のSiO<sub>2</sub>あるいはSiO<sub>2</sub>に近い組成のものである。非晶質SiO<sub>2</sub>の最表面は、プロセス中あるいは大気雰囲気中の水によって容易に水和され、Si-OHのシラノール型の構造となっていることが多い。表面に存在するSi-OHは、電気陰性度の高いSi側に電子が引きつけられているため、全体として

【化1】



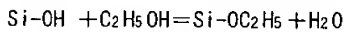
の形に強く分極しており、大きな双極子モーメントを持っている。Si-OHには、この分極のために極性の高い分子である水やアルコールなどを強く吸着する性質がある。

【0028】このように表面がSi-OH型構造になる絶縁膜に、前述した有機化合物処理を施して作用させると、以下①、②の挙動が生じると推定される。

①多くの有機化合物はSi-OHの分極の作用で表面に吸着される。その吸着される強さは有機化合物の側の極性で異なり、シクロヘキササンやベンゼン等の無極性物質は表面に吸着され難く、低級アルコールやアセトニトリル、

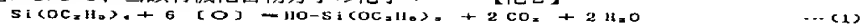
低級カルボン酸など高い極性の物質は強く吸着され、さらに中程度の極性を有するジオキサンやケトン類はその中間の強さで吸着されると予想される。

【0029】②一方、Si-OH は、プロトンを放出するルイス酸(Lewis acid)としても働き、他の活性な水酸基を持つ有機化学物質と相互作用する。典型的な例がアルコールとの間で起きるアルコキシ基の交換反応であり、例えばエタノール： $C_2H_5OH$ との間で

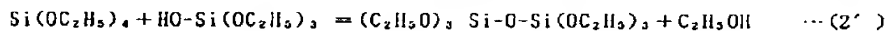
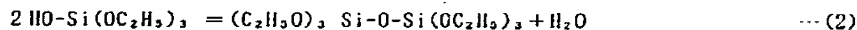


のようなエステル化反応が起こる。ここで形成されるSi- $OC_2H_5$ の結合は極めて強固であり、Siの自然酸化膜の上に形成されたSi- $OC_2H_5$ は400℃の酸化性雰囲気でも数十分以上の寿命を有する。

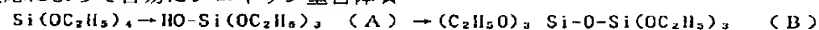
【0030】以上のように、有機化合物による気相あるいは液相での処理によって、当該有機化合物分子の化学\*



【0032】すなわちSiに結合しているエトキシ基が酸素原子による酸化を受けて分解し、シラノールを残す反応である。(1)式では最終的な酸化生成物を $CO_2$ と $H_2O$ としたが、実際にはその中間段階として、エタノール( $C_2H_5OH$ )、メタノール( $CH_3OH$ )、アセトアルデヒド( $CH_3CHO$ )、フォルムアルデヒド( $HCHO$ )、酢酸( $CH_3COOH$ )、ギ酸( $HCOOH$ )などを經由するものと考えられ※



気相中でのシラノールの寿命は一般に短いと考えられるので、シラノール中間体(A)は、比較的短命で、(2)、(2')などの縮合反応によって容易にシロキサン重合体★



【0034】前述のシラノール中間体(A)は、分子内に活性なSi-OH基をもっているため高活性であり、重合しやすいという性質がある他、分子内の分極も大きく、基板表面に対して吸着されやすい。一方シロキサン中間体(B)は、低活性であり、また高沸点・低蒸気圧なので成膜温度程度では液状になっている可能性が高い。分極も小さいので吸着はされにくいと考えられる。

【0035】したがって、 $O_3$ -TEOSの熱CVD反応において、シラノール中間体(A)が成膜に主に寄与する場合は、(A)の基板表面への吸着が速やかに起こり、次いで吸着された分子の余ったエトキシ基のオゾン酸化によりポリシラノール( $Si(OH)_n$ ,  $n > 1$ )化し、そして生成したシラノールが新たな吸着サイトとなり、ここへ気相中成膜種(A)が再び吸着する、というように進行すると考えられる(吸着-分解機構)。この(A)の反応は、活性であるために中間体のライフタイムが短く、付着係数が大きくなり、(A)の供給されやすい部位への吸着が高速に起こり、ステップカバレッジは悪化することになる。またシラノールがそのまま膜内残存する確率も上がるので、得られた酸化膜の膜質やその均一性は相

★的吸着が起こり、さらにエタノールのようなアルコール類による処理ではエステル化反応も起こるものと考えられる。いずれにしても、このように吸着しないしはエステル化されたシラノールは、以後吸着能力を失い、不活性な表面状態に変わることになる。

【0031】〔2.  $O_3$ -TEOS系の気相化学反応と気相中成膜化学種〕ところで $O_3$ -TEOSの熱CVD反応では、成膜に寄与する二種類の中間化学物質(成膜化学種)が気相中に存在するとされている。一つはシラノール基を有するもの： $HO-Si(OC_2H_5)_3$ (A)で、次のようなTEOS( $Si(OC_2H_5)_4$ )と原子状酸素[O]の化学反応で生成すると考えられる。なお、TEOSと $O_3$ は直接は反応せず、反応の開始は $O_3$ の熱分解で発生する原子状酸素[O]から起こるとされている。

【化2】

※る。

【0033】もう一つの間mediateは、シロキサン重合体： $(C_2H_5O)_3 Si-O-Si(OC_2H_5)_3$ (B)である。これば上記

(1)式で生成するシラノール中間体(A)の縮合によって(2)あるいは(2')のような反応によって形成されるものと考えられる。

【化3】

★(B)に変化するものと考えられる。

【化4】

対的に悪く、表面などに吸着される水分量も多い傾向になってしまう。

【0036】これと対照的にシロキサン重合体中間体(B)が成膜に主に寄与する場合、吸着が起こりにくいので、基板表面への重合体の界面張力による拡散(流動)が成膜を支配するものと考えられる。表面に拡がった重合体は再度オゾン酸化によるシラノール化と重合を受けるが、表面に現れるフリーのシラノール密度は小さいと考えられるので、気相中成膜種(B)は再び流動で堆積されると考えられる(重合-流動機構)。この中間体(B)のライフタイムは長いので、ステップカバレッジが上がり、フローライクな形状となる。膜表面及び内部の残存シラノールは減少するため、膜質は相対的に良くなる。

【0037】(A)、(B)いずれの中間体が支配するにおいても、熱あるいは過剰のオゾンによって堆積された化学種は最終的に分解・酸化されてSi-O-Siのネットワークを形成し、化学量論比に近い非晶質 $SiO_2$ に近づく。なお、(A)、(B)のどちらか一方だけが成膜に関与するということではなく、常に2種の化学種が関与し

ていると考えられ、オゾン濃度や成膜温度などの成膜パラメータや下地の表面状態によって(A)、(B)の成膜に關与するバランスが変化すると考えられる。

【0038】〔3. 下地の表面状態と気相化学反応の關係〕上記メカニズムの説明から明らかなように、気相中の成膜化学種のバランスによって成膜後の形状は大きな変化を受ける。ここにおいて、下地表面に有機化合物処理を施すことのない従来法では、基板にSi-OH 吸着サイトが高い密度で分布しており、そのため、O<sub>3</sub>-TEOS の成膜の際は、気相中化学種のうち、シラノール中間体

(A) がその大きな分極によって、重合反応を待たずに直ちに表面に吸着されるものと考えられる。吸着されたシラノールは、直ちにオゾンあるいは熱による酸化を受けて新たな吸着サイトとなり得るシラノールが生成したり、他のシラノール中間体(A) による付加を受けることで、以後ずっと(A) が支配的な吸着-分解機構による膜堆積が継続して進行する。また、シロキサン重合体(B) による堆積も、割合は少ないが(A) と平行して進行すると考えられ、二つの成膜種の混在による膜質の局所的な変動が起こり、これがBHF でエッチングしたときのむらの原因になっている可能性があると考えられる。

【0039】これに対して、この発明に従い、下地絶縁膜を有機化合物で処理し、下地表面の吸着活性なシラノールを全て漬した場合は、O<sub>3</sub>-TEOS の成膜の際にシラノール中間体(A) が基板に吸着されることはなくなる。したがって気相中での滞留時間が伸び、シロキサン重合体(B) に変化する確率が上がるため、気相中成膜化学種の中で(B) の割合が高くなる。(B) のシロキサン重合体は、基板表面を界面張力によって覆うように拡がる。しかもこの重合体は活性なシラノールをもっていないので、膜表面が(B) で一度覆われると、シラノール中間体(A) は以降も吸着されず、以降の堆積では全てシロキサン重合体(B) の流動が主体となって進行することになって、埋め込み性、平坦性、膜質の良好な酸化膜が形成されると考えられる。

【0040】以上述べたとおり、成膜前の基板の状態は、後の成膜機構に最後まで決定的な影響を与え得ることになる。この発明に従う有機化合物による成膜前処理は、上記メカニズムから推測されることによれば、下地表面の活性吸着サイトにすべて有機化合物が吸着されれば完全な効果が得られ、約400℃の成膜温度において脱離されない有機化合物であればいずれの有機化合物でも構わないのであり、特に、極性の高いアセトニトリルやエステル化作用のある低級アルコールは、この成膜温度においても脱離されず安定に残存しており、最も適切なものであろうと考えられる。

【0041】なお、界面張力によってシロキサン重合体が流動する、成膜の最も初期の過程において、この重合体と基板表面との間の界面張力の絶対値は、最終のフロ

一形状に影響を与える可能性が高い。すなわち重合体と有機化合物処理済み基板表面との濡れ性が重要であり、有機化合物種としては、処理により重合体に良く濡れる化学種を吸着あるいはエステル化させることが、良いフロー形状を得るためには望ましい。重合体と同一の官能基を持つエタノールや2-エトキシエタノールによる処理が実際にも好ましい結果を与えているのも、そのためだと推察される。

【0042】これは理論および実験の結果に基づいたものではあるが、あくまでも推論であり、この発明はこのような推論によって技術的範囲が限定されるものではないことは勿論である。

【0043】上記のような有機化合物での処理を施す、下地酸化膜としては、熱酸化膜や、シランを原料とするLT0、HT0又はTEOSを原料とするNSGが挙げられる。この発明では、BやPを含まない絶縁膜が成膜できるので、下地のシラン又はTEOSベースのNSGは極く薄く、もしくは省略することもできる(省略した場合は、熱酸化膜の上に直に成膜した場合に相当する)。

【0044】次に、有機化合物処理後は、有機けい素化合物を原料とする化学気相成長(CVD)を行う。この有機けい素化合物としてはTEOS、TMOS、OMTCS、HMDS、SOB、DADBS、SOPなどを代表例とする以下の有機けい素化合物が挙げられる。

【0045】テトラアルコキシシランとして次のとおり：テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラnプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラnブトキシシラン

【0046】アルキルアルコキシシランとして次のとおり：メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリンプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリンプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジンプロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン

【0047】ポリシロキサンとして：テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン

【0048】シクロシロキサンとして次のとおり：オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、トリ



メチルシクロトリシロキサン

【0049】ジシロキサンとして次のとおり：ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、テトラメチルジメトキシジシロキサン、ジメチルテトラメトキシジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン

【0050】アルキルシランとして次のとおり：モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン

アリルトリメチルシラン

ヘキサメチルジシラン

【0051】シリルアミンとして次のとおり：ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン

【0052】シラン窒素誘導体として次のとおり：アミノプロピルトリエトキシシラン

トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナイド

【0053】シラザンとして次のとおり：ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン

オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン

【0054】ハロゲン化シラン及び誘導体として次のとおり：トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリnプロピルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロプロピルメチルジクロロシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン

ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシリルアイオダイド。

【0055】さらに、トリス(トリメチルシロキシ)ボラン(SOB)、トリス(トリメチルシロキシ)ホスホリル(SOP)、ジアセトキシジ-tert-ブトキシシラン(DADBS)なども用いることができる。

【0056】化学気相成長は、常圧又は減圧CVD法(1~760 Torr)が好適である。原料の有機けい素化合物は、一定温度に加温されたバブラーに供給し、窒素、酸素、ヘリウムなどをキャリアガスとしてバブリングし、成膜チャンバに輸送する。バブリング後の配管は凝結防止のため、加温されることが望ましい。また、反応ガスには、酸素、あるいはオゾンを濃度0.1 wt%以上好ましくは4 wt%以上含む酸素ガスを用いる。さらに窒素などの不活性ガスで適宜希釈することも可能である。これら有機けい素化合物と反応ガスとキャリアガスとの流量比は特に限定されない。絶縁膜の成膜温度は200~700℃である。

【0057】次に、絶縁膜の形成後は、この絶縁膜の軟化点以上の温度に加熱してリフローすることにより、平坦性をさらに改良する。この具体的なリフロー温度は、一般には、成膜温度以上であり、好適には、700~900℃である。

【0058】この発明では、完全なる平坦化を目指して、リフロー処理後に平坦化処理することもできる。この平坦化処理としては、レジスト又はSOG膜を形成した後、ドープトシリケートガラスとともにエッチバックする例がある。

【0059】

【実施例】(実施例1)以下、図面を参照してこの発明の実施例について説明する。図1はこの発明による方法によって製造した半導体装置の一部分を示すものである。8インチのシリコンウェファを用意し、この基板上に、1.0  $\mu\text{m}$ のポリシリコンを成膜し、その後、エッチングすることにより、パターン幅0.5  $\mu\text{m}$ 、高さ1.0  $\mu\text{m}$ 、スペース幅0.5  $\mu\text{m}$ のポリシリコン12の段差を形成した。そのアスペクト比は約2となった。この基板を純水で洗浄後、ドライ酸化で厚み50nmの熱酸化膜13を形成した。次いで、有機化合物処理として基板をスピコートに取り付け、3000 rpmで回転させつつ3mlのエタノールを1秒以内に滴下し、そのまま回転を3分間保って乾燥させた。また、比較のために、この有機化合物処理を施さない基板も用意した。その後、これらの基板を成膜チャンバ内に搬送し、常圧熱CVD法によりTEOSを用いて絶縁膜14を約600 nm成膜した。この成膜に際しては、原料ガスを65℃に保温したバブラーに仕込んで約2 slmの窒素ガスでバブリングさせて搬送し、反応ガスには、オゾンを5%混合した酸素ガスを用い、成膜の温度は400℃、成膜圧力は常圧、成膜時間は10分とした。成膜後は、窒素雰囲気中、700℃で10分間、加熱してリフローした。このようにして得られた絶縁膜14について、膜質及び平坦性について調べた。この平坦性については、図2に示すテーパ角 $\theta$ を断面電子顕微鏡写真の観察から計測して求めたものである。その結果、有機化合物処理を施した実施例では、平坦性はテーパ角が約15°と優れた平坦性の膜が得られた。また、段差は完全に埋め込まれ、キーホールも観察されない、膜質も十分に良好であった。これに対して、有機化合物処理を施さない比較例では、キーホールが随所に観察され、段差の埋め込みも不完全だった。また、テーパ角は90°を超え、オーバハンギング形状となった。

【0060】(実施例2)図3に示すように、8インチのシリコンウェファを用意し、この基板上に、1  $\mu\text{m}$ のポリシリコンを成膜し、その後、エッチングすることにより、パターン幅0.5  $\mu\text{m}$ 、高さ1.0  $\mu\text{m}$ 、スペース幅0.5  $\mu\text{m}$ のポリシリコン12の段差を形成した。次いでモノシランと亜酸化窒素の常圧熱CVD法により、酸化けい素の膜15(LT0)を成膜したところ、段差は深さ0.9  $\mu$

11

m、スペース幅0.3  $\mu\text{m}$  となり、そのアスペクト比は約3となった。次いで、有機化合物処理として基板をスピコータに取り付け、3000 rpmで回転させつつ3mlのメタノール1秒以内で滴下し、そのまま回転を1分間保って乾燥させた。また、比較のために、この有機化合物処理を施さない基板も用意した。その後、これらの基板を成膜チャンバ内に搬送し、常圧熱CVD法によりTEOSを用いて絶縁膜14を約600 nm成膜した。この際の成膜条件は実施例1と同一である。成膜後は、窒素雰囲気中、700℃で20分間、加熱してリフローした。このようにして得られた絶縁膜14について、膜質及び平坦性について調べたところ、有機化合物処理を施した実施例では、平坦性はテーパ角が約17°と優れた平坦性の膜が得られた。また、段差は完全に埋め込まれ、キーホールも観察されない、膜質も十分に良好であった。これに対して、有機化合物処理を施さない比較例では、キーホールが随所に観察され、段差の埋め込みも不完全だった。また、テーパ角は90°を超え、オーバーハング形状となった。

【0061】この発明は、上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。例えば、上述した実施例ではエタノール又はメタノールで処理した後にオゾン-TEOS CVD NSG膜を形成するようにしたが、他の有機シランガスであるTMOS、OMCTS、HMDSなどを用いることもできる。また、上述した実施例ではエタノール又はメタノールで処理後、常圧オゾン-有機シランCVD法によって絶縁膜を形成するようにしたが、減圧CVD法、加圧CVD、プラズマCVD法または光励起CV

12

D法を採用して絶縁膜を形成することもできる。

【0062】

【発明の効果】上述したように、この発明による半導体装置の製造方法においては、下地酸化膜の表面に、CVDによるNSG膜を形成するに先立って、下地酸化膜の表面を有機化合物で処理するといったきわめて簡単な処理によって高アスペクト比を有する段差間への埋め込み性が良く、絶縁膜中にボイドがない良質の絶縁膜を形成することができる。またその後に、この化学気相成長による絶縁膜の成膜温度以上の温度でリフローすることによって、絶縁膜の表面を平滑にし、段差をさらに緩和し、膜質の弱い部分（キーホール）を完全に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、この発明による半導体装置の製造方法の実施例によって形成した半導体装置を示す断面図である。

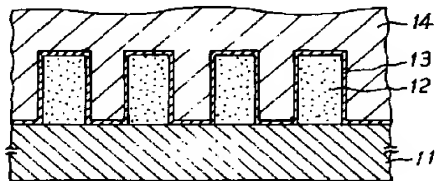
【図2】図2は、平坦性の評価法の説明図である。

【図3】図3は、この発明による半導体装置の製造方法の他の実施例によって形成した半導体装置を示す断面図である。

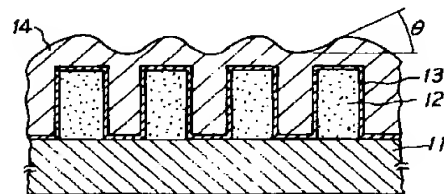
【符号の説明】

- 11 シリコン基板
- 12 熱酸化膜
- 13 ポリシリコン
- 14 絶縁膜
- 15 LTG膜

【図1】



【図2】



【図3】

